Chromium Recovery from the Wastewater of Electroplating Industry by Ion Exchange

Esmi, N., Voluntary Force, Health Office, Tehran
Vaezi, F., Tehran University of Medical Sciences
Ghannadi, M., National Water and Wastewater Engineering Company, Tehran

Abstract

Primary metal industries in Iran consume 59.1 million cubic meters of water from surface and ground sources and produce 48.8 Mm^3 wastewater annually, and in this respect they rank 7th amongest the other industries. Electroplating's wastewater which originates mainly from rinsing and probable splashing from the main baths, contains 0.1 to 1000 mg/l of heavy metals, especially Cr. Treatment of these wastes by ion exchange process has several advantages as compared to other techniques. In this study, 10 wastewater samples from the electroplating uint of Indamin factory having 250-450 mg/l of Cr^{6+} have been treated by ion exchange. To prevent the fouling of cathionic and anionic resins by organic pollutants, two GAC columns have been utilized. The chromate ion entraped by the anionic resin can be recovered by the solution of 5% NaOH and moreover it could be reused as the initial chormic acid if the latter effluent passes through another cathionic resin. According to the results obtained, total recovery of Cr by ion exchange treatment was 6.24g from the overall 6.25g Cr exerted in this study. Considering the efficiency of 99.8% for Cr recovery and the relatively simple operation, it could be concluded that the process of ion exchange may be regarded as one of the most suitable options for treating the wastewaters of electroplating industries in our country.

بازیابی کروم از فاضلاب صنایع آبکاری به روش تبادل یون

نعمت‌ا... اسمی * فروغ واعظی ** مجید قنادی ***

چکیده

صنایع فلزات اساسی با مصرف سالانه ۵۹/۱ میلیون مترمکعب آب از منابع سطحی و زیرزمینی و تولید ۴۸/۸ میلیون مترمکعب فاضلاب، در رده هفتم صنایع کشور جای گرفته‌اند. فاضلاب صنایع آبکاری که عمدتاً از عملیات شستشو و ریخت و پاش‌های احتمالی وان‌ها ناشی می‌شود حاوی ۰/۱ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر فلزات سنگین به ویژه کروم است. تصفیه این فاضلاب‌ها به روش تبادل یون امکان بازیافت کروم و استفاده مجدد از آن را علاوه بر امتیازات متعدد دیگر برای این صنایع میسر می‌سازد. در این بررسی تعداد ده نمونه فاضلاب واحد آبکاری کارخانه کمک فنرسازی ایندامین که مقادیر کروم شش ظرفیتی آن در دامنه ۴۵۰-۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود برداشت گردید. به منظور حذف آلاینده‌های آلی و پیشگیری از اثر سوء آنها بر رزین‌های آنیونی و کاتیونی، از گرانول کربن فعال استفاده شد. یون کرومات ضبط شده در رزین آنیونی با محلول هیدروکسید سدیم ۵ درصد قابل بازیابی بوده و در صورت عبور از یک رزین کاتیونی به صورت اسید کرومیک اولیه قابل استفاده مجدد خواهد بود. بر پایه نتایج به دست آمده از مجموع ۶/۲۵ گرم کروم اعمال شده به ستون‌های رزین کاتیونی و آنیونی، ۶/۲۴ گرم با غلظت مناسب بازیافت شد. در نهایت با توجه به کارایی ۹۹/۸ درصدی این سیستم بازیابی کروم، همراه با بهره‌برداری نسبتاً ساده از آن می‌توان گفت که از میان هفت روش توصیه شده جهت تصفیه فاضلاب صنایع آبکاری، فرایند تبادل یونی می‌تواند به عنوان مناسب‌ترین گزینه در تصفیه فاضلاب این صنایع در کشور مطرح باشد.

مقدمه

از زمان شروع اولین فرایند آبکاری در سال ۱۷۳۲ میلادی که برای زینت بخشیدن به مدالهای دربار انگلیس آغاز گردید، اهمیت این فرایند در صنایع گوناگون روز به روز افزون گشت [۴]. ویژگی‌های منحصر به فردی همچون سختی بالا و مقاومت نسبت به خوردگی سبب شده است تا کروم در فرایندهای متعدد صنعتی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص دهد [۳، ۱۲ و ۱۳]. کروم به دو حالت اکسیداسیون ۳ و ۶ ظرفیتی در سنگ و خاک وجود دارد. این عنصر در طبیعت به شکل کانی کرومیت (Cr_2O_3 , FeO) در معادن و عمده آن در کالدونیا، رودزیا و دامنه کوه‌های اورال یافت می‌شود [۷].

بر خلاف کروم سه ظرفیتی که مقادیر جزیی آن در بدن ضروری است، کروم شش ظرفیتی با تأثیر بر سیستم تنفسی موجب حساسیت‌های شبه آسم می‌گردد. از بین رفتن تیغه میانی بینی، التهاب گلو، ورم ریه‌ها و ضایعات پوستی نیز به کروم شش

* - بهداری نیروی مقاومت بسیج، تهران
** - دانشگاه علوم پزشکی تهران
*** - شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور، تهران

ظرفیتی نسبت داده شده است [۵ و ۶]. کروم شش ظرفیتی به میزان ۱۰ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم از وزن بدن سبب نکروز و نفریت شده و در نهایت منجر به مرگ می‌شود [۱۰ و ۱۱]. ایجاد سرطان همراه با اختلالات ژنتیکی ناشی از جابجایی نوکلئوتیدها در ساختمان DNA در کارگرانی که در معرض تماس با کروم شش ظرفیتی بوده‌اند از دیگر عوارض شناخته شده به شمار می‌رود [۱۳]. بر مبنای مطالعه غیاث‌الدین و همکاران (۱۳۶۶) در رابطه با میزان تأثیرگذاری کروم بر کارگران شاغل در ۶۰۰ واحد آبکاری در شهر تهران، تقریباً تمامی کارگران شاغل در این صنایع به عوارض سوء بهداشتی ناشی از تماس با کروم مبتلا بوده‌اند [۴].

فاضلاب صنایع فلزات اساسی که کارگاه‌های آبکاری یکی از آنهاست، عمدتاً در طی مراحل شستشو، چربی‌گیری و ریخت و پاش وان‌های آبکاری ناشی می‌شود. آلاینده‌های مهم فاضلاب این صنایع را فلزات سنگین، چربی و روغن، TDS و کرومات تشکیل می‌دهند [۱ و ۹]. مقدار فلزات سنگین در فاضلاب این صنایع در ایران بین ۱۵ تا ۷۵ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است (جدول ۱).

مصرف مقادیر زیاد آب و به تبع آن تولید حجم زیاد از فاضلاب در صنایع فلزات اساسی در کشور که بالغ بر ۴۸/۸ میلیون مترمکعب برآورده شده است، از یک سو و پیش‌بینی اخذ عوارض از صنایع آلاینده‌ساز منابع آب در قانون بودجه کل کشور و تدوین ضوابط اجرایی آن، تصفیه فاضلاب‌های آبکاری و بازیافت کروم از آن را از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر نموده است [۱].

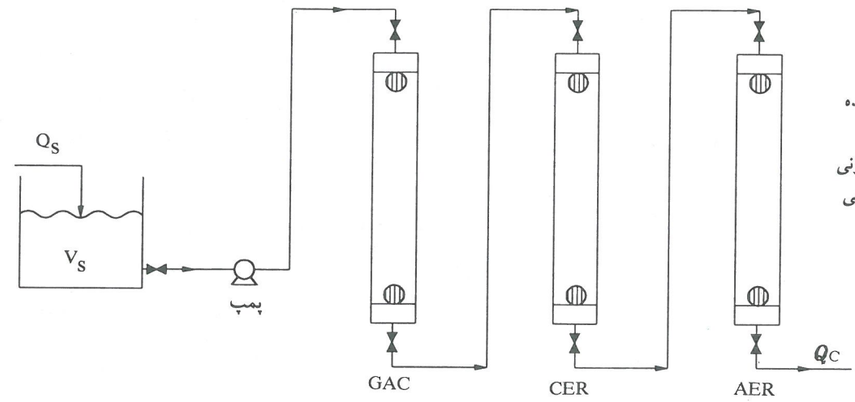
تصفیه فاضلاب این صنایع عمدتاً بر پایه بازیافت کروم با بهره‌گیری از روش‌ها و فرایندهای تبادل یون، اسمز معکوس، الکترودیالیز، اولترافیلتراسیون، تبخیر، بازیابی الکترولیتیک و یا احیاء و ترسیب استوار است [۲، ۹ و ۱۰]. از میان این روش‌ها، فرایند احیاء و ترسیب متداول‌ترین روش به شمار می‌رود. در عین حال تولید مقادیر قابل توجه لجن، از جمله مشکلات این روش در فاضلاب صنایع آبکاری است. در روش تبادل یون با به کارگیری رزین کاتیونی، تمامی کاتیون‌ها شامل کروم سه ظرفیتی از فاضلاب جدا شده و پس از آن با عبور پساب به دست آمده از رزین آنیونی ضعیف، کروم شش ظرفیتی (Cr_2O_7) جدا می‌شود. سپس پساب حاصل از شستشوی رزین آنیونی از بستر رزین کاتیونی عبور داده می‌شود که در نتیجه آن کروم به صورت اسید کرومیک تخلیص و قابل برگشت به وان آبکاری خواهد بود.

مواد و روش‌ها

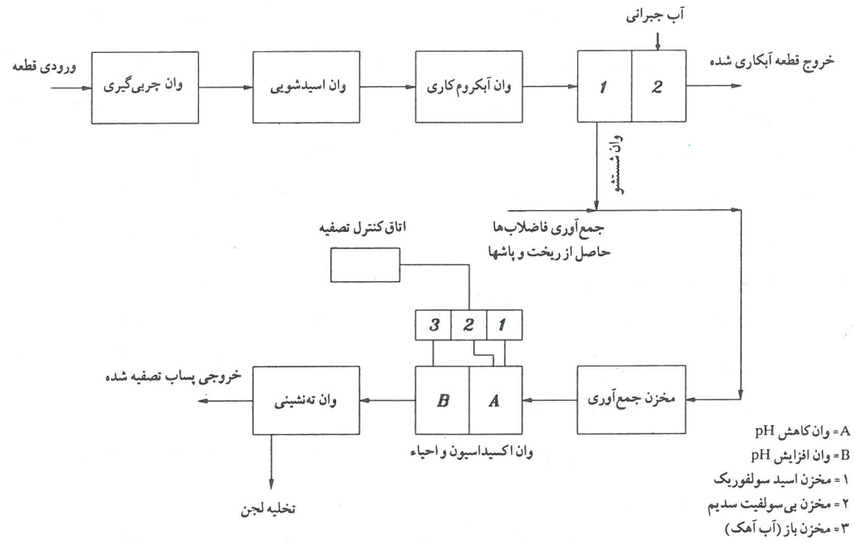
به منظور بررسی توانمندی فرایند تبادل یون در بازیافت کروم، یک ستون کربن فعال ساخت کارخانه Merck به همراه دو ستون حاوی رزین کاتیونی و آنیونی به ترتیب با مارک تجاری Amberlyst 15 و Amberlyst A-21 به قطر ۵/۶ و طول ۵۰ سانتی‌متر در محل آزمایشگاه دانشکده بهداشت تهران بر پا گردید (شکل شماره ۱). رزین کاتیونی برای حذف کاتیون‌ها از جمله Cr^{3+} در نظر گرفته شده است. فاضلاب خام مورد استفاده در این بررسی از کارخانه کمک فنرسازی ایندامین و بر اساس نمونه‌برداری مرکب از یک شیفت کاری کارخانه مذکور که طرح شماتیک واحدهای آن در شکل ۲ آمده است، برداشت گردید و با بار سطحی $2/2 Cm^2/Min$ از ستون‌های رزین عبور

جدول شماره ۱ - دامنه تغییرات آلاینده‌ها در پساب صنایع فلزات اساسی در ایران [۱۱]

عامل	مقدار	عامل	مقدار
pH	۹-۲	چربی و روغن	۶۰۰-۵۰
دما (C)	تا ۳۵	فلزات سنگین	۱۰۰۰-۰/۱
کدورت (NTU)	ناچیز	جامدات معلق (mg/l)	۲۵۰۰-۸۰
قلیائیت (mg/l $CaCo_3$)	۱۰۰-۹۰	شوینده (mg/l)	۱۰۰-۲
مجموع جامدات محلول (mg/l)	۵۰۰-۱۰۰		



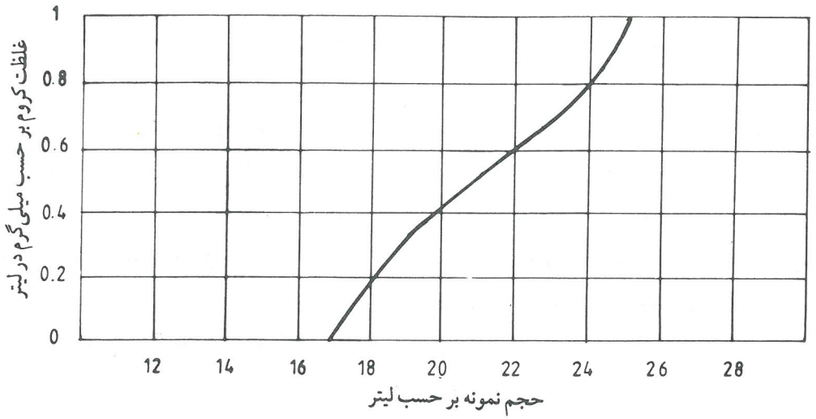
شکل ۱ - قسمت‌های مختلف آب‌کاری و تصفیه فاضلاب کارخانه ایندامین



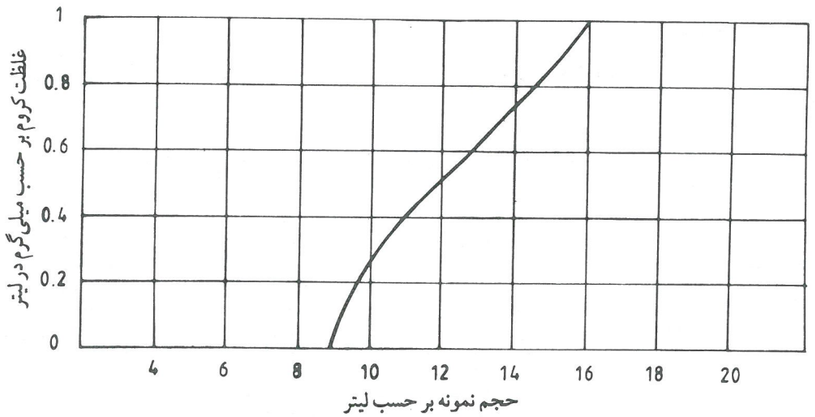
شکل ۲ - قسمت‌های مختلف آبکاری و تصفیه فاضلاب کارخانه ایندامین

داده شد. در نمونه فاضلاب ورودی به سیستم، عوامل Cr^{6+}، کروم کل، pH، مجموع جامدات محلول و دما و در پساب خروجی از آن کروم شش ظرفیتی بر اساس روش توصیه شده در آخرین چاپ کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب تعیین مقدار گردید [۸].

پس از اشباع ظرفیت رزین و رسیدن آن به نقطه شکست



نمودار ۱ - تغییرات غلظت کروم شش ظرفیتی نسبت به حجم نمونه عبوری با غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر



نمودار ۲ - تغییرات غلظت کروم شش ظرفیتی نسبت به حجم نمونه عبوری با غلظت ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر

(نگاه شود به نمودارهای ۱ و ۲) که در این بررسی بر اساس استاندارد تخلیه پساب فاضلاب‌های آبکاری سازمان محیط زیست ایران، حضور یک میلی‌گرم در لیتر کروم شش ظرفیتی در پساب خروجی از سیستم در نظر گرفته شد، شستشوی رزین کاتیونی و آنیونی به ترتیب با اسید سولفوریک و سود ۵درصد انجام شد. سپس غلظت کروم در پساب حاصل از شستشوی رزین آنیونی اندازه گیری شد. با محاسبه مجموع کروم اعمال شده به سیستم و مقدار کروم به دست آمده از شستشو رزین آنیونی، کارایی فرایند تبادل یون در بازیافت کروم تعیین گردید.

نتایج و بحث

بر اساس نتایج به دست آمده از تعیین مقدار عوامل کروم شش ظرفیتی، کروم کل، COD، TSS، pH، TDS و دما در نمونه‌های فاضلاب کارخانه ایندامین که خلاصه آن در جدول ۲ آمده است، مقدار کروم شش ظرفیتی در فاضلاب آبکاری این کارخانه بین ۲۵۰ تا ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر است. به طور کلی غلظت کروم در فاضلاب کارگاه‌هایی که از سیستم مداوم آب‌کشی استفاده می‌کنند به مراتب بیشتر از کارگاه‌هایی است که در آنها از سیستم ناپیوسته[1] برای شستشوی قطعه بهره می‌برند. علاوه بر آن فاصله زمانی تعویض آب شستشوی وان‌ها نیز در غلظت کروم در پساب صنایع آبکاری تأثیر به سزایی دارد.

pH فاضلاب خروجی از واحد آبکاری کارخانه ایندامین

1- Batch

در محدوده ۳/۸ تا ۵/۲ قرار دارد. اغلب رزین‌های سنتیک قابلیت تحمل pHهای بین ۲ تا ۱۲ را دارند و به همین جهت pH پساب خروجی این واحد آبکاری، تأثیر سویی بر عملکرد رزین نخواهد داشت. دمای فاضلاب در دامنه ۲۰ الی ۲۷ درجه سانتی‌گراد اندازه گیری شد. محدوده دمایی تأثیر سویی بر کارایی رزین‌ها نخواهد داشت. مقدار عوامل مزاحم به ویژه COD و مواد معلق در فاضلاب کارخانه ایندامین، به ترتیب بین ۴۵۰-۲۵۰ و ۱۸۰-۴۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین گردید که برای حذف آنها از کربن فعال و صافی استفاده شد. پس از احیای رزین آنیونی، غلظت کروم شش ظرفیتی در پساب حاصل از شستشوی رزین در محدوده ۱۶۳۵ تا ۲۰۸۰ میلی‌گرم در لیتر اندازه گیری شد.

در فرایند احیاء و ترسیب pH فاضلاب به حدود ۳-۲ کاهش یافته و با استفاده از مواد شیمیایی احیاءکننده، کروم شش ظرفیتی به نوع سه ظرفیتی آن احیاء و امکان رسوب آن به صورت هیدروکسید در pH قلیایی فراهم می‌آید. در این فرایند ضمن تولید مقادیر قابل توجهی لجن که باید به نحو مناسب آبگیری و دفع شود، بازیابی کروم نیز ممکن نیست.

در روش تبادل یون ضمن آن که مشکل دفع لجن وجود ندارد، بازیافت کروم بخشی از هزینه‌های سرمایه گذاری و راهبری آن را نیز جبران خواهد نمود. هرچند که در این بررسی افزون بر ۹۹درصد از کروم فاضلاب به روش تبادل یون بازیافت گردید، با این حال تأثیر پذیری فرایند تبادل یون از سایر آنیون‌ها و کاتیون‌های فاضلاب و هزینه‌های قابل توجه تهیه رزین از جمله معایب این سیستم در تصفیه فاضلاب صنایع آبکاری به شمار می‌رود. علاوه بر آن در هنگام بهره‌برداری و یا شستشوی

جدول ۲- نتایج آنالیز فاضلاب آبکاری کارخانه کمک فنرسازی ایندامین (n=۱۰)

شماره	پارامتر	متوسط	حداقل	حداکثر	انحراف معیار
۱	کروم شش ظرفیتی (mg/l)	۳۴۵	۲۵۰	۴۵۰	۷۵/۲
۲	کروم کل (mg/l)	۳۷۰	۲۸۰	۴۵۵	۸۶/۴
۳	COD (mg/l)	۹۵/۵	۴۵	۱۸۰	۴۲/۴
۴	TSS (mg/l)	۶۵۶۳	۶۵۰	۹۶۴۰	۳۲۴۵/۹
۵	TDS (mg/l)	۱۱۲۳۸	۸۹۶۰	۱۳۷۸۰	۱۶۵۳/۷
۶	pH	۴/۵	۳/۸	۵/۲	۰/۴۸
۷	درجه حرارت (°C)	۲۳/۸۱	۲۰/۱	۲۷	۲/۷۸

جدول ۳- مقایسه روش تبادل یون با روش احیاء و ترسیب در تصفیه فاضلاب صنایع آبکاری

عامل	روش احیاء و ترسیب	روش تبادل یون
از دست رفتن کروم	×××	-
تولید لجن	×××	-
هزینه سرمایه گذاری	×××	×××
هزینه بهره‌برداری	××	×××
مکان مورد نیاز	×××	×
کیفیت پساب استحصالی	××	×××
نیاز به پیش تصفیه	-	×××

توضیح: ×××زیاد
××متوسط
×کم

معکوس و احیای رزین به دلیل تغییرات pH و پیشگیری از خوردگی مخازن، پیش‌بینی تمهیداتی همچون استفاده از فولاد ضد زنگ در ساخت مخازن همراه با بهره گیری از پوشش‌های محافظ نظیر اپوکسی ضروری است. در جدول ۳ مقایسه دو روش تبادل یون و روش احیاء و ترسیب در تصفیه فاضلاب صنایع آبکاری آمده است. به طور کلی در مقایسه با روش احیاء و ترسیب، بازیابی کروم، عدم تولید لجن و بالا بودن کیفیت پساب استحصالی از جلمه برتری‌های فرایند تبادل یون در تصفیه فاضلاب واحدهای آبکاری به شمار می‌رود. به نظر می‌رسد در صورتی که مشکل واردات رزین و یا تولید آن در کشور مرتفع گردد، فرایند تبادل یون یکی از مناسب‌ترین روش‌های تصفیه فاضلاب صنایع آبکاری و بازیافت کروم از آن خواهد بود.

منابع و مراجع

۱- ایماندل، ک.، قنادی، م. رجبی، ق. پازوکی، د. ۱۳۷۷، پیش نویس آیین نامه نحوه وصول عوارض از صنایعی که موجب آلودگی منابع آب می شوند، شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور.

۲- شهیدی، ش.، ۱۳۶۹، متالوژی مکانیکی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول.

۳- غفاری، م.، ۱۳۶۹، مبانی علمی آبکاری، انتشارات دانشگاه تهران، جلد اول و دوم.

۴- غیاث الدین، م.، مرتضوی، ب.، گل بابایی، ف. واعظی، ف.، ۱۳۶۷، سمیت کروم در آبکاری های تهران و مخاطرات آن برای کارگران، مجله بهداشت ایران، سال هفدهم، شماره ۱-۴.

۵- قلی زاده، ع. ۱۳۷۰، ارزشیابی بیولوژیکی تماس با کروم و ترکیبات آن در ادرار کارگران آبکاری ها در ارتباط با هوای محیط کار، پایان نامه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران.

۶- مرتضوی، ب. ۱۳۶۶، بررسی میزان مواجه با کروم در آبکاری های سنتی و صنعتی تهران، پایان نامه، دانشگاه تربیت مدرس.

۷- نشریه صنعت آبکاری، ۱۳۶۷، شماره اول، سال پنجم، نشریه داخلی شرکت تعاونی صنایع آبکاری ایران.

8- APHA, AWWA, WEF (1995), " *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* ", 19th edition.

9- Carmichael, J.B. et al. (1987), " *Industrial Water Use and Treatment Practices* ", Cassel Tycody, published for UNIDO.

10- Meltzer, M. et al. (1989), " *Hazardous Waste Reduction in the Metal Finishing Industry*", PRC Environmental Management Inc.

11- Mc Holden, O. (1981), " *Determination of Chromium in Biological Samples*", Am. I. Clin. Nutr. 43(2): 70-78.

12- Patterson, J.W. (1985), " *Industrial Wastewater Treatment Technology*", Bulter Warths, Second edition.

13- World Health Organization, (1996). " *Guidelines for Drinking Water Quality*", WHO.